



特許庁  
(2000円)

特許願

昭和46年3月 通日

特許庁長官 佐々木 孝 殿

1. 発明の名称 エンカ 炭化ビニル系樹脂組成物

2. 発明者  
住 所 エンカ 炭化ビニル系樹脂組成物  
氏 名 西宮市瀬子ケ口街8の52  
特許出願人 西宮市瀬子ケ口街8の52  
郵便番号 630  
住 所 大阪市北区中之島3丁目3番地  
名 称 (094) 盛満化学工業株式会社  
代 表 者 井 上 徳 治  
4. 代 理 人  
郵便番号 530  
住 所 大阪市北区中之島3丁目3番地  
氏 名 盛満化学工業株式会社内  
(6932) 芥理士 浅 野 真 一  
(他1名)

②特願昭46-14875 ①特開昭47-23443

④公開昭47.(1972)10.12 (全10頁)

審査請求 無

⑨日本国特許庁

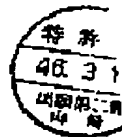
⑬ 公開特許公報

庁内整理番号

⑤日本分類

7016 48  
6348 45  
6348 45  
6653 45

250C121.8  
26DE162.21  
26DE162  
26DA1



BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称 炭化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.(A)より炭化ビニル炭は、少なくとも80%（重量%以下同じ）の炭化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体、または炭化素化より炭化ビニル100部（重量部、以下同じ）と、(B)メタクリル酸メチル(I)50~99部をまづ乳化重合し、その生成重合体ラツタックスの存在下で、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル（メタクリル酸メチルを除く）(a)の量位量と、メタクリル酸メチル(b)の劣位量と、さらにc、bと共重合可能な他種の単量体(c)の単量体a、b、c合計量の20%以下量とからなる単量体混合物(II)50~1部を添加重合させて得られる二炭重合物0.1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な炭化ビニル系樹脂組成物。

2.(A)より炭化ビニル炭は、少なくとも80%の炭化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体、または炭化素化より炭化ビニル100部と、(B)メタクリル酸メチル(I)50~99部と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル（メタクリル酸メチルを除く）(a)の量位量と、メタクリル酸メチル(b)の劣位量と、さらにc、bと共重合可能な他種の単量体(c)の単量体a、b、c合計量の20%以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られた共重合体(II)50~1部とを(I)と共にラツタックス状態で混合した後、硬化させて得られた重合体混合物0.1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な炭化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、加工性・物理特性の良好な炭化ビニル系樹脂組成物に関するものである。詳しくは、

塩化ビニル系樹脂と、ネリメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル（メチルエステルを除く）よりなる群より選ばれたモノマーの優位量とメタクリル酸メチルの劣位量との共重合体とを主要な成分として含み、特別に調製された塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

ネリ塩化ビニルは、物理的性質、化学的性質に優れているため、広く使用されているが、加工温度が熱分解温度に近く、しかも熔融状態になるまでの時間が長いので、加工が難かしいという欠点を持っている。又押出成形などによる表面状態カレンター加工などによる熔融物の腐蝕状態と製品の二次加工性などが良くないという欠点がある。

これらの欠点を克服しようとする多くの技術が知られている。その大要は、可塑剤の添加、塩化ビニルに他のモノマーを共重合する、あるいはネ

-3-

融粘度を上昇せしめようとする樹脂様物も知られているが、これらは少量の使用によつても、未ゲル化物（フィッシュ・アイとも呼ばれる）を與し、製品外観を全く損つてしまう。

塩化ビニル系樹脂の本来持つている長所といえる耐性を喪失せず、かつできうれば製品の表面状態、二次加工性等の欠点を克服して塩化ビニル系樹脂のゲル化を促進し、加工性の優れた組成物を提供することと本発明の意図がある。

本発明組成物は、

1.(A)ネリ塩化ビニル或は、少なくとも80%

（重量%以下同じ）の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後述の塩化ネリ塩化ビニル100部（重量部、以下同じ）と、(B)メタクリル酸メチル(C)50~99部をまで乳化重合し、その互成重合体ラテックスの存在下に、アクリル酸エステルまたはメ

-5-

ネリ塩化ビニルに他の樹脂様物を混合する等である。しかし、これらにはいずれも欠点がある。詳しくはネリ塩化ビニル固有の優れた物理的・化学的性質を保持したままで、加工性を充分向上することができないという点である。例えば、可塑剤の添加または塩化ビニルに他のモノマーを共重合した場合に、その物理的性質が大きく変化してしまふ。またネリ塩化ビニルに他の樹脂様物を混合するものの多くは、ネリ塩化ビニルの熔融粘度を低下させ、よつて加工温度を低下せしめようことを要点としているが、これらのものは見掛け上はネリ塩化ビニルの流動性を向上させるけれども、流動によつて腐蝕エネルギーが消費されるためにネリ塩化ビニルのゲル化が不十分に終つてしまふ。したがつて見掛け上透明な状態の製品となつても、その物理的性質は充分にゲル化されたネリ塩化ビニルに比べ劣ることになる。他方ネリ塩化ビニルの熔

-4-

タクリル酸エステル（メタクリル酸メチルを除く）(a)の優位量と、メタクリル酸メチル(b)の劣位量と、さらにa、bと共重合可能な他種の単量体(c)の単量体a、b、c合計量の20%以下量とからなる単量体混合物(即ち50~1部を添加重合させて得られる二級重合物0.1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

2.(A)ネリ塩化ビニル或は、少なくとも80%の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後述の塩化ネリ塩化ビニル100部と、(B)乳化重合で得られたネリメタクリル酸メチル(C)50~99部と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル（メタクリル酸メチルを除く）(a)の優位量と、メタクリル酸メチル(b)の劣位量と、さらにa、bと共重合可能な他種の単量体(c)の単量体a、b、c

-6-

合計量の20%以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られた共重合体(Ⅲ)50~1部とを(Ⅰ)(Ⅱ)共にラテックス状態で混合した後、凝固させて得られた重合体混合物(Ⅳ)1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

である。

以下にその詳細を説明する。

本発明組成物の構成成分の一つである(Ⅰ)成分即ち塩化ビニル系樹脂は、ポリ塩化ビニルまたは、塩化ビニル80部以上とこれと共重合可能なモノマーの一種または二種以上との共重合体または、無塩素化ポリ塩化ビニルをいう。これらは単独でまたは二種以上を併用することができる。

本発明組成物の構成成分の他の一つである(Ⅱ)成分を得るには以下の2種の方法が有効である。

1. メタクリル酸メチルをまづ乳化重合しその

-7-

合物)、別各々別々に乳化重合して得られたポリメタクリル酸メチルとアクリル酸エステル等を主成分とする共重合体を凝固後粉末状で混合する方法(粉末混合物)等はいづれも加工性、透明性に欠点をもつていた。

最終の目的塩化ビニル系樹脂組成物の中で(Ⅱ)成分の凝固温度構造がどの様に影響しているのかは未だ詳細には不明であるが、軟化温度の高いポリメタクリル酸メチルの微粒子の間隙に軟化温度が低く軟いアクリル酸エステル等を主成分とする共重合体が微粒子状で附着している状態のものが塩化ビニル系樹脂と混合されたときにゲル化時間を速くし未ゲル化物をなくす効果が得るのであると思われる。この関の事情は第1表、第2表に具体的に実験結果で示す。

二段重合物又は重合体混合物(Ⅳ)の構成要素(Ⅰ)の原料となる(Ⅰ)成分アクリル酸エステルおよびメタ

-9-

生成重合体ラテックスの存在下に、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)を主成分とする単量体混合物を添加重合する(二段重合物)。

2. 乳化重合で得られたポリメタクリル酸メチルと乳化重合で得られたアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)を主成分とする共重合体をラテックス状態で混合した後凝固する(ラテックス状態で重合体混合物)。

上記以外の対照方法例えば(Ⅰ)(Ⅱ)成分の構成単量体を一緒にしてランダム共重合させる通常の重合方法(ランダム重合物)、(Ⅰ)まづアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)を主成分とする単量体混合物を乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にメタクリル酸メチルを添加重合させる方法(逆二段重

-8-

合)として、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エステル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸クロロエチル、メタクリル酸エステル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸クロロエチル等が使用される。

これらは単独でまたは、二種以上併せ用いられる。最も好ましいのは、アクリル酸メチル、アクリル酸エステル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸エステル、メタクリル酸n-ブチルを用いた場合である。

(Ⅱ)成分中の(Ⅱ)に用いられる(Ⅲ)および(Ⅳ)の構成比を変更することなく、その成分の一部をこれらと共重合する他の単量体(Ⅴ)で置き換えることは可能である。他の単量体としては、本発明組成物の最

-10-

所を減じないようにするため、(Ⅱ)の構成要素の20%以下が望ましい。そのような単量体としては、例えば、不飽和ニトリル（アクリロニトリル、メタクリロニトリル等）ビニルエステル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等）および1分子中に2ヶ以上の二重結合をもつ単量体（モノ、ジ、およびポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル等）其他である。

二段重合物又は重合体混合物(Ⅲ)は、ある程度以上の重合度を持つている方が、塩化ビニル系樹脂と重合した場合有利である。その重合度は、一般に塩化ビニル系樹脂の組成および重合度とも関連があるが、0.4g/1000ccベンゼン溶液30℃で測定した比粘度が0.1以上、好ましくは0.5以上が有利である。

二段重合物又は重合体混合物(Ⅲ)の構成要素の一つである(Ⅰ)系ポリメタクリル酸メチルのみを塩化ビ

-11-

がかなり多い。

また、(Ⅲ)の共重合体のみを塩化ビニル系樹脂と混練すると未ゲル化物はなくなるが半透明ないし不透明な組成物しか得ることができず又ゲル化促進作用もある。

しかるに、本発明により(Ⅲ)及び(Ⅳ)から構成される二段重合物又はラテックス状態で混合された重合体混合物(Ⅲ)を塩化ビニル系樹脂と混練すると上記欠点が解消されゲル化時間が非常に早く未ゲル化物がない、しかも透明性の良い組成物が得られる。また塩化ビニル系樹脂の持つている優れた物理的性質、化学的性質を低下させることがない。そして(Ⅲ)成分の添加の結果製品の表面状態は滑かで光沢があり、2次加工において例えば、真空成形時に変形し易くなる等の長所が具備される。二段重合物又は重合体混合物(Ⅲ)は、塩化ビニル系樹脂(Ⅰ)100部に対して、0.1~100部を用いる

-13-

ニル系樹脂と混練することはよく知られている。しかるに、ポリメタクリル酸メチルは、通常の塩化ビニル系樹脂の加工条件においては、分散が充分にをされず、未ゲル化物を非常に多く残してしまふ。加工条件を強めてポリメタクリル酸メチルを分散させて未ゲル化物をなくするまで加工を続けると、塩化ビニル系樹脂は熱劣化のため実用に向かなくなる。また、ポリメタクリル酸メチルの重合度を下げて、熱流動性を大きくしたものは、塩化ビニル系樹脂との混練で未ゲル化物の残存はなくなるけれども、塩化ビニル系樹脂の加工性改良効果はまったくなく、ゲル化促進作用および製品の表面状態、2次加工性は改良されない。

又メタクリル酸メチルにアクリル酸エステルや他のメタクリル酸エステルを共重合して熱流動性を改良したランダム共重合体では稍改良されているが、やはりゲル化促進効果は少く未ゲル化物

-12-

のが適当である。(Ⅲ)成分が100部を越えると熱安定性、耐熱品性に劣り、0.1部以下の場合には、優れた加工性を具備する事が実質的になくなるためである。

二段重合物又は重合体混合物(Ⅲ)中の構成要素(Ⅰ)が(Ⅱ)より優位量である場合には、塩化ビニル系樹脂組成物の透明性が低下するので望ましくない。

(Ⅲ)の構成要素(Ⅰ)はアクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステル（メチルエステルを除く）(Ⅱ)の優位量と、メタクリル酸メチル(Ⅲ)の劣位量、および20%以下の共重合可能な他種単量体(Ⅳ)とから構成されるが、塩化ビニル系樹脂(Ⅰ)およびポリメタクリル酸メチル(Ⅲ)の両者に対し高い相溶性をもち、かつその軟化温度が前者に比べ、かなり低いことが、未ゲル化物のない、かつゲル化促進性の優れた、ゲル化の良い状態で塩化ビニル系樹脂組成物を得るために有効であつて、(Ⅲ)の軟化温

-14-

度を低く保つたのにその構成成分中で (a) が (b) より優位置必要であり、それが劣位置になると、最終相成物には、未反応化合物が残存する。

塩化ビニル系樹脂(A)と二炭素化合物又は重合体混合物Bの混合のし方は、一般に行なわれている方法に従い、制限はない。

二段階化合物又は重合体形成化合物Bの誘導体(II)及び(IV)を得るために実施する乳化重合では、乳化剤は通称知られているものが使用でき、また重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびドックス系の重合開始剤を使用することができる。重合液は重合溶媒および連鎖移動剤等を通常の方法で組み合わせることにより、任意に調整される。

本発明組成物は、通常の加工温度で塩化ビニル系樹脂が示すよりもむしろ高い熔融粘度を示すことを特徴の一つとし、取形されたものの透明性、表面状態の改良、2次加工性に優れ、かつ未加工

せた。さらにその後、アクリル酸エチル13部、メタクリル酸メチル7部よりなるモノマー混合物を1時間の間に追加した。追加終了後も、そのまま1時間30分内容物を60℃で保ち、その後冷却した。重合转化率は98.5%であつた。このラテックスを炭埃でろ析膜固し、伊達、水洗、乾燥して重合体試料(1)98部を得た。この重合体試料(1)は、0.4g/100mlベンゼン溶液を30℃で測定して得た比粘度は1.60であつた。

同様に操作を行なつて、对照試料として重合体試料(2)~(4)を得た。ただし、重合体試料(2)は重合物(1)に相当するメタクリル酸メチルのみを重合させたものであり、重合体試料(3)は重合物(1)に相当するアクリル酸エチルとメタクリル酸メチル7部よりなるモノマー混合物を重合させたものである。重合体試料(4)は、重合体試料(1)を溶解する希媒体を一括混合して重合したランダム共重合物

化物のない、また物理的性質、化学的性質を低下  
させないことを特徴とする。

得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充質剤、端基剤等を加え、主剤は加えずに成形に使用することとができる。

以下に発明の内容とその効果を実施例によつて示す。

( 夾 附 例 1 )

攪拌機つき反応器に、あらかじめ水に溶解した  
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2部および過  
硫酸アンモニウム0.1部を入れ、さらに水を加え  
て、水の全量を200部とする。空間部および水  
中の酸素を除去した後、攪拌しつつ内容物を60  
℃に昇温する。これにメタクリル酸メチル80部  
を4時間の間に追加した。モノマーの追加終了後  
も加熱攪拌をし1時間脱気重合を実質的に完結さ

である。

得られた試料は、ホウ塩化ビニル（平均重合度  
660）100部、オクチル銅ニルカチド系安  
定剤15部、大豆油のエステル化合物15部、ステ  
アリン酸オクチル10部および、脂肪酸のオクチリ  
コールエステル05部に重合体材料5部を混合し、  
以下の試験に供した。結果はまとめて表1に示  
す。

第 1 期

B 成分の構成成分内容	重合物調の製造方法の説明	本地明細書	対 照 例				
		(1) のモノマーを調成し、重合した。所一単位に1分子のモノマーを結合	重合物(1)のみ	重合物(2)のみ	重合物(1)と重合物(2)を調成するモノマーを混合したモノマーを重合	重合物(1)と重合物(2)を混合したモノマーを重合	
	重 合 体 試 料 番 号	(1)	(2)	(3)	(4)		
重合物調 (1+1) を調成するモノマー	重合物(1)を調成するモノマー	モノクリル酸エチル	80	100	0	0	
	重合物(2)を調成するモノマー	ジメチルアクリレート	18	0	80	(10)	9
	重合物(1)と重合物(2)を調成するモノマー	モノクリル酸エチル	7	0	25	(87)	0

重合物中の(1)の割合(%)		55	—	55	—	
重合物中の(1)の割合		50/50	100/0	0/100	—	
加工性	未ゲル化物	なし	あり	なし	あり	なし
	ゲル化時間(分)	25	15	1.0	1.0	4.0
	ゲル化の程度	1	2	3	3	4
	全光線透過率(%)	710	698	8.4	720	780
	値(%)	15	(注1)	(注2)	2.5	4.6
透明性	半透過率率T400(%)	515	25	1	480	425
	T600(%)	755	550	0	720	680

(注1) 透明板に未ゲル化物が多く、数値の測定が不能

(注2) 透明板が白濁しているため、数値の測定が不能

ここに「加工性」はブラベンダー・ブラストグラフ試験機を使用し、550 $\mu$ の試料を160℃のヒキリ温度で加工試験を行なった。

「ゲル化時間」は、加工開始後混練抵抗値が最高を示す時間(分)を示し、短かいほど加工が容易で、ゲル化が早く、またゲル化促進性の良いことを意

-19-

いことを示し、「数値」は数字の小さいほど良い。「半透過率」は400nmおよび600nmの可視光線の透過率をそれぞれT400およびT600として分光光度計にて測定した。特にメタクリル酸エステル系樹脂を塩化ビニル系樹脂と混合すると青っぽいにじりを生ずることが多いがそのにじりの程度はT400によつて判断することができる。T600の測定値は全光線透過率と同様同じ傾向を示し、透明性を意味する。T400およびT600の値は、それぞれ数字の大きい程良いことを示す。(以下「透明性」については配合、キャストピース作製方法、測定方法とも同一)

この結果より、本発明重合体試料(1)は、対照重合体試料(1)、(2)に比べ、「加工性」、「透明性」ともはるかに優れており、本発明試料と同一モノマー組成をもち、混合してランダム共重合物とした対照重合体試料(2)に比べて、「加工性」では特

-21-

殊する。また「未ゲル化物」(フィツシュ・アイとも呼ばれるもの)は混練抵抗値が最高に達した後、10分間混練を続け、充分加工を行なった試料を取り出し、ロールにて0.3mm以下の厚みになるよう伸ばしたシートを肉眼で判定した。「ゲル化の程度」は未ゲル化物判定時の組成物のゲル化の程度をその透明感で肉眼判定した。ゲル化が充分に進んでいない塩化ビニル樹脂組成物は内部に空洞があるため、充分な透明感を得られないからである。判定は、数字の小さい程ゲル化の程度が進んでいる。(以下「加工性」については、配合、測定方法、判定方法とも同一)

また「透明性」については、150℃ロールにて5分混練後、160℃、15分プレスを行ない0.3mm厚みの板を作製した。「全光線透過率」および「数値」は、JIS K-6714に準じて測定した。「全光線透過率」は数字の大きい程、透明性の良

-20-

く未ゲル化物を含めてすべての点で優れており「透明性」でも有利である。また重合体試料を含まない組成物と比較すると、「加工性」の点で非常に優れている。即ち、本発明重合体試料(1)を含むポリ塩化ビニル組成物は、「加工性」において、ゲル化時間の短かい、かつ良好な加工性を持ち、未ゲル化物のないものを与え、その「透明性」は、数値およびT400のにじりの小さい透明性に優れたものとなる。

#### (実施例2)

重合物中の調整方法により、塩化ビニル系樹脂と混合した場合にどのような差が現われるかを見るため、次のような試料を作成して、実施例1と同様な試験を行なった。(1)重合体試料(1)を実施例1で測定したデータを参考データとした。この試料は一部にクラフトまたはブロッグ樹脂を保持していることが考えられる。

-22-

(1) 試料(1)および(2)のラテックス(各々の平均粒子径は、約1000Å)を、重合体試料(1)と同一組成になるように、8対2の割合でラテックスブレンドを行ない、食塩にて全体を共沈澱させて後、水洗、乾燥させたものを試料とした。

(2) 対照試料として、重合体試料(1)および(2)のラテックスを、別々に、凝固、乾燥させ、ポリ塩化ビニルとほぼ同じ組成分布としたパウダーを、重合体試料(1)と同一組成になるように8対2の割合で、パウダーブレンドして試料とした。

(3) 対照試料として、重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。即ち実施例1に詳述した重合装置において、アクリル酸エチル15部、メタクリル酸メチル7部よりなるモノマー混合物(重合物Bに該当する)を1時間の間に添加し、終了後も加熱攪拌を1時間続け、重合を完了した。

-25-

乾燥させた後、メタクリル酸メチル80部(重合物Iに該当する)を4時間の間に添加し、そのまゝ1時間30分内容物を60°Cに保つた後冷却して塩析凝縮し、乾燥して得られた。

上記4種の試料は、粒子の大きさが、未ゲル化物の存在に影響を与えることを考慮して、すべて、ほぼ使用したポリ塩化ビニルと塩化分布が同じになるように調整した。

結果はまとめて第2表に示す。

第 2 表

試料番号	本発明試料		対照試料	
	(1)	(2)	(3)	(4)
重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。
重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。

-24-

重合体試料中のモノマー割合	重合体試料中のモノマー割合	重合体試料中のモノマー割合	重合体試料中のモノマー割合	重合体試料中のモノマー割合	重合体試料中のモノマー割合
加工性	加工性	加工性	加工性	加工性	加工性
未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率
ゲル化時間	ゲル化時間	ゲル化時間	ゲル化時間	ゲル化時間	ゲル化時間
ゲル化の程度	ゲル化の程度	ゲル化の程度	ゲル化の程度	ゲル化の程度	ゲル化の程度
全ゲル化率	全ゲル化率	全ゲル化率	全ゲル化率	全ゲル化率	全ゲル化率
未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率
未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率
未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率	未ゲル化率

(表1) 透明板に未ゲル化物が多く、量値の測定が不能

この結果より、本発明組成物は、重合体試料(1)の調製方法によつて、未ゲル化物の多い、ゲル化時間の早い、ゲル化の程度の良いものを得ることが出来る。最も好ましいものは、(1)次に示す方法によるものである。

(実施例3)

実施例1と同様な操作を行い、重合体試料(1)および(2)の各モノマー組成量は表3のようにして、

-25-

(2) アクリル酸エチルおよびメタクリル酸エチル(メチルエチルは除く)とメタクリル酸メチルとの比率を変えて、重合体試料(1)~(3)を得た。実施例1と同様な試験を実施した。結果はまとめて第3表に示す。なお、実施例1で得た重合体試料(1)についての結果を併記する。

第 3 表

重合体試料番号	本発明試料					対照試料				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。
重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。	重合体試料(1)と全体の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。

-26-

加工物	未グ化物	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり	なし
	グ化時間	02	04	06	08	10	12	14	16	18
	グ化の程度	1	1	1	1	1	2	2	3	3
透明性	全光透過率	77.9	76.0	71.8	72.8	72.0	75.3	78.0	71.8	72.8
	色	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	耐熱性透過率T400nm	51.5	50.8	51.0	51.5	51.5	48.5	44.8	48.0	44.8
	T500nm	75.5	75.8	74.7	74.0	75.5	74.9	75.5	70.8	75.8

対照重合体試料(II)、特に重合物量中のAの含量が少ないうえに、未グ化物を残したグ化時間も遅く、対照重合体試料(II)、特に重合物量中のAのみであり、メタクリル酸メチルを含まないため、透明性に劣り、未グ化物も残しやすい。本発明組成内で重合物量に他種モノマーを使用し、重合体試料(II)は、同等の効果をあげていることがわかる。本発明重合体試料は、いずれも加工性、透明性に優れていることがわかる。

-27-

(実施例4)

実施例1と同様を操作を行ない、重合物(II)の(II)の各モノマー濃度は表4表のようにして、重合物(II)の(II)と(II)の比率を変えて、重合体試料(II)を得た。実施例1と同様を試験を実施した。結果は表5と表6に示す。なお、実施例1で得た重合体試料(II)、(II)についての結果を併記する。

表 4 表

重合体試料番号	本発明試料					対照試料				
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10
重合物(II) (I+II)を重合するモノマー量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
モノマーA量	4	10	4	7			40	40		
モノマーB量			5	5				18		
モノマーC量					15				38	
モノマーD量					15				38	
モノマーE量	1	7	5	7	15		15	15	15	15
重合物量中のAの割合(%)	75	64	78	84	75	-	62	70	73	
重合物中のI/I比	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	1.0/0.0	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5

-28-

加工物	未グ化物	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり	なし
	グ化時間	02	04	06	08	10	12	14	16	18
	グ化の程度	1	1	1	1	1	2	2	3	3
透明性	全光透過率	77.9	76.0	71.8	72.8	72.0	75.3	78.0	71.8	72.8
	色	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	耐熱性透過率T400nm	51.5	50.8	51.0	51.5	51.5	48.5	44.8	48.0	44.8
	T500nm	75.5	75.8	74.7	74.0	75.5	74.9	75.5	70.8	75.8

(注1) 透明板に未グ化物が多く、製品の強度が不能

(注2) 透明板が白濁しているため、強度の測定が不能

この結果より重合物BのIおよびIIの量は、Iとして、50乃至99部、IIとして50〜1部が透明性の点では適当らしい。

(実施例5)

実施例1の方法で重合体試料(II)を作り、以下の試験を行なった。対照試料として、重合体試料(II)

-29-

を含まないものと比較した。

1) 未グ化ビニル(平均重合度1040)100部およびメタクリル酸ブチル系安定剤5部およびスチレン誘導体1部に重合体試料(II)を10部混合し、140℃でロール成形を行なったところ、容易にロールへ巻き付き、透明なシートを得た。このシートは折り曲げてみても割れなかった。重合体試料(II)を含まない組成物は140℃ではロールへの巻き付きに時間がかかり、得られたシートは折り上げると必ず割れてグ化不足である。充分な強度を持つシートを得るには155℃のロール温度が必要であった。

また、未グ化ビニル(平均重合度2500)を使用した場合にも、充分な強度を持つシートを得るためのロール温度は約155℃の適いがあった。1)の配合で、重合体試料(II)を10部混合し、155

-30-



℃ロール混練を5分を行い、0.5mm厚みのシートを得た。このシートは160℃に加圧後、真空成形を行なつたところ、深絞りが可能であつた。重合体試料(II)を含まない組成物は、真空成形で、破れがひどく成形不能であつた。これらのシートを165℃にてプレスを行ない、切削加工して得られたJIS2号タンベル試験片の引張強度100mm<sup>2</sup>、140℃における破断時の伸びは、重合体試料(II)を含むものが、200%であるのに対し、重合体試料(II)を含まないものは65%であつた。

例示り塩化ビニル(平均重合度440)97部および耐熱酸化剤(メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン共重合樹脂：カネエースR-12、鐘淵化学工業製)18部およびオクタメチルシクロシラン系安定剤18部、大豆油のエステル化合物15部、ステアリン酸ブチル10部、および脂肪族のポリグリコールエーテル0.8部に重合体試料

-31-

であり、混練されたものは、ゲル化が不充分であつた。

例示り塩化ビニル(平均重合度440)97部および耐熱酸化剤(メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン共重合樹脂：カネエースR-12、鐘淵化学工業製)18部およびオクタメチルシクロシラン系安定剤18部、大豆油のエステル化合物15部、ステアリン酸ブチル10部、および脂肪族のポリグリコールエーテル0.8部に重合体試料(II)を3部混合し、0.5mmの押出機(L/D22、O.R. 55)を使用して、中空パイプを押出した。この結果、断面状態の良好な、良くゲル化の通んだパイプを得ることができた。重合体試料(II)を含まないものは、パイプ断面に光沢のないかすれた部分の多い、かつ光沢のないものしか得られなかつた。本発明組成物は塩化ビニル系樹脂が後述の例示り塩化ビニルであっても、ゲル化を容易にすることがわかる。

特許出願人  
鐘淵化学工業株式会社

代理人  
弁護士 浅野 真一  
岡 市 村 彰 三

-35-

(II)2部を混合し、ラロー成形の試験を実施した。重合体試料(II)を2部含むものは、ラロー成形の試験開始後5時間経過しても、ラロー瓶の外観に変化はなく、未ゲル化物のない、表面光沢の良い瓶が得られた。しかし重合体試料(II)を含まないものは、試験開始後約1時間で表面光沢のない瓶となつた。このことは、重合体試料(II)を含む本発明樹脂組成物は、長時間安定な生産ができることを意味している。

例示り塩化ビニル(平均重合度440)97部および耐熱酸化剤(メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン共重合樹脂：カネエースR-12、鐘淵化学工業製)18部およびオクタメチルシクロシラン系安定剤18部、大豆油のエステル化合物15部、ステアリン酸ブチル10部、および脂肪族のポリグリコールエーテル0.8部に重合体試料(II)を3部混合し、ラロー成形の試験を実施した。この結果、ゲル化時間は0.1分であつた。また混練されたものは良くゲル化しており、未ゲル化物もなかつた。重合体試料(II)を含まないものは、ゲル化時間が10分

-52-

#### 5. 添付書類の目録

- |             |     |
|-------------|-----|
| (1) 願 書 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書   | 1 通 |
| (3) 委 任 状   | 1 通 |

#### 6. 前記以外の発明者、代理人

- (1) 発 明 者 神戸市長田区吉田町1丁目32番地

都 府 県 市 町 村 番 地

神戸市長田区吉田町1丁目32番地

氏 名 姓 名

- (2) 代 理 人 大阪市北区中之島3丁目5番地

鐘淵化学工業株式会社内

(6509) 弁護士 市 村 彰 三



昭和46年11月18日

特許庁長官 井 上 武 久 殿

1. 事件の表示 特願昭46-14975

2. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区中之島3丁目3番地  
(094) 鈴湖化学工業株式会社

代表取締役 井 上 徳 治

4. 代 理 人 大阪市北区中之島3丁目3番地

鈴湖化学工業株式会社内

(6932) 弁理士 浅 野 真 一

同 所

(6509) 弁理士 市 村 幸 三

5. 補正の対象

(A) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

(B) 明細書の「特許請求の範囲」の欄

(別 紙)

(1)

2. 特許請求の範囲

1. (A) ポリ塩化ビニル酸は、少なくとも80%  
(重量%以下同じ)の塩化ビニルとこれと共  
重合可能な単量体との共重合体、または後述  
系化ポリ塩化ビニル100部(重量部、以下  
同じ)と、(B)メタクリル酸メチル(1)50~  
99部をまづ乳化重合し、その生成重合体ラ  
テックスの存在下に、アクリル酸エステルま  
たはメタクリル酸エステル(メタクリル酸メ  
チルを除く)(2)の優位量と、メタクリル酸メ  
チル(4)の劣位量と、さらにa、bと共重合可  
能な他種の単量体(4)の単量体a、b、c合計  
量の20%以下量とからなる単量体混合物(4)  
50~1部を添加重合させて得られる二段階  
化合物0.1~100部とを混合してなる加工  
性、物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成  
物。

2. (A) ポリ塩化ビニル酸は、少くとも80%の  
塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との

(A) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の補正

(1) 明細書第5頁第16行目

「をまで」を「をまづ」に訂正します。

(2) 明細書第16頁第17行目

「加熱攪拌をし」の「し」を削除します。

(3) 明細書第17頁第2行目

「メタクリル酸メチル」を「メタクリル酸メチル」に  
訂正します。

(4) 明細書第17頁第12行目

「物(1)該当する」を「物(1)に該当する」に訂正します。

(5) 明細書第21頁第14行目

「合併試料(1)、(2)C」を「合併試料(2)、(3)C」に訂正  
します。

(6) 明細書第21頁第17行目

「重合併試料(3)C」を「重合併試料(4)C」に訂正しま  
す。

(7) 明細書第33頁第10から11行目

「光沢のない」を「全面の光沢の少ない」に訂正しま  
す。

(B) 特許請求の範囲の補正については「別紙の通り」です。

(2)

共重合体、または後述系化ポリ塩化ビニル  
100部と、(B)乳化するで得られたポリメタ  
クリル酸メチル(1)50~99部と、アクリル  
酸エステルまたはメタクリル酸エステル(メ  
タクリル酸メチルを除く)(2)の優位量と、メ  
タクリル酸メチル(4)の劣位量と、さらにa、  
bと共重合可能な他種の単量体(4)の単量体a  
、b、c合計量の20%以下量とからなる単  
量体混合物を乳化重合させて得られた共重合  
体(4)50~1部とを(1)(2)共にラテックス状態  
で混合した後、凝固させて得られた重合体混  
合物0.1~100部とを混合してなる加工  
性、物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成  
物。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**